

# 金红石型 $\text{TiO}_2$ 表面嵌入簇模型的密度泛函研究

谭 凯, 林梦海, 王南钦, 张乾二

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 应用金属氧化物簇模型的选取原则和密度泛函方法, 对一系列嵌入簇模型金红石型  $(\text{TiO}_2)_n$  ( $n = 2 \sim 15$ ) 的表面体系进行了研究, 计算结果表明, 合理选取的嵌入簇模型可以得到与实验一致的固体表面电子结构, 通过描述表面的性质能够给出表面金属吸附的电子行为的定性解释, 进一步证实了该模型的密度泛函研究能够用于固体金属氧化物的簇-表面类比. 揭示了选择合理的簇模型是保证簇表面类比方法成功的主要因素.

**关键词** 二氧化钛; 簇模型; 密度泛函

中图分类号 O 641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2005)06-1118-04

金属氧化物广泛用于催化、光电化学太阳能电池和化学传感器等领域. 从量子化学的角度对该体系进行系统性的理论研究既有理论意义, 也有实际意义. 目前理论上用于计算固体金属氧化物主要有周期性的平板模型和非周期性的簇模型方法以及介于两者之间的循环簇模型<sup>[1]</sup>方法. 簇模型方法是利用一个原子簇来类比表面, 它又可分为分子簇方法、嵌入簇方法和氢封闭方法三大类<sup>[2,3]</sup>. Bredow 等<sup>[4,5]</sup>用平板模型和嵌入簇模型方法和氢封闭方法研究了 K 在二氧化钛表面的吸附行为并做了比较, Sanz 等<sup>[6]</sup>用同样的方法对 Pd 吸附在二氧化钛表面作了理论计算, 随后又研究了 Cu, Ag 和 Au 等金属在二氧化钛表面上的吸附行为. 吕鑫等<sup>[7]</sup>探讨了簇模型选取的原则, 对一系列氧化物进行了考察, Xu 等<sup>[8]</sup>提出 SPC 簇模型方法, 确定了嵌入簇的点电量.

本文应用簇-表面类比的方法综合了簇模型中的几个原则, 通过 DFT 计算二氧化钛表面, 进一步探讨了嵌入簇方法应在过渡金属氧化物上的适用性, 对簇模型的微观电子结构与固体表面电子结构的类比性进行了探讨. 这将有助于研究金属吸附二氧化钛表面的机理, 为设计和研制新催化剂提供理论依据.

## 1 计算模型和方法

$\text{TiO}_2$  有金红石型、锐钛矿型和板钛矿型等三种晶体结构, 其中金红石型(Rutile)晶体是由相互连接的  $\text{TiO}_6$  八面体构成, 每个八面体与周围 10 个八面体相连, 其(110)面是最稳定的表面. 在考虑固体电中性和化学计量比原则的基础上, 我们选择一系列的金红石型(110)面簇结构  $(\text{TiO}_2)_n$  ( $n = 2 \sim 15$ ), 并将它们分别用于类比二氧化钛(110)不同的吸附位(钛位, 氧位), 如图 1 所示.

嵌入簇是将簇模型放入 990 个点电荷产生的场中, 由文献[8]确定 Ti 和 O 点电荷量为+ 2 和- 1. 为避免边界上氧原子的异常极化, 在最近邻的钛的点电荷处放置总离子模型势(TIM P), 它由一个 Ar 有效核势和电荷组成. 采用杂化的 B3LYP 方法进行 DFT 计算, Ti 取 Hay 的含 Ar 核势 ECP<sup>[9]</sup>(冻结内层 10 个电子), O 采用 6-31G 基组, 其它金属都采用 Ar 核势 ECP. 计算选用 Gaussian 98 程序包<sup>[10]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 嵌入簇的 B3LYP 计算

表 1 给出嵌入簇最高占据轨道(HOMO)、最低未占据轨道(LUMO)和能隙(Energy gap). 对于具

收稿日期: 2004-06-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90206038, 20373053, 2002F010)资助.

联系人简介: 林梦海(1946 年出生), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: limh@xmu.edu.cn

All rights reserved. <http://www.cnki.net>

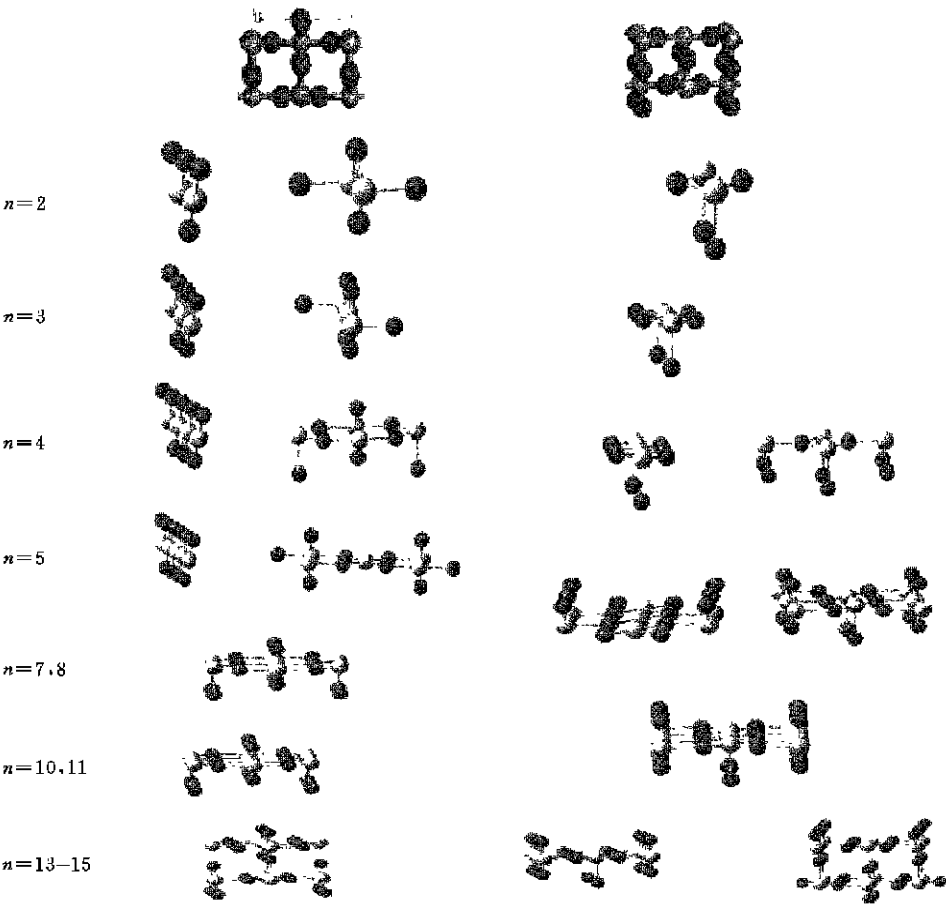


Fig. 1 Geometries of the cluster models of (TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(*n*= 2\_ 5, 7, 8, 10, 11, 13\_ 15)

有相同原子数目的嵌入簇。由于它们在钛位与氧位的表面上的原子数不同，导致嵌入电荷量也不相同，因而比较簇的总能量并不能正确反映结构的稳定性和合理性，然而可以通过比较金红石晶体的功函(5.3 eV)与能隙(3.0 eV)的实验值与计算结果来验证簇模型结构的合理性。表面桥氧的配位数为 2，因此悬空键最小的模型对应于图 2(A) 所示的氧行，当 *n*= 2, 3, 4, 5 时，其相应的能隙分别为 3.4, 3.3, 3.2 和 3.0 eV，随着 *n* 值的增加逐渐接近大块固体的能隙，说明该类模型结构能正确反映出表面的性质。

Table 1 Electronic state of the embedded cluster model from B<sup>3</sup>LYP calculations( units in eV)

Site of O and Ti	Orbital or gap	<i>n</i> = 2, 2	<i>n</i> = 3, 3	<i>n</i> = 4, 4	<i>n</i> = 5, 5	<i>n</i> = 7, 8	<i>n</i> = 10, 11	<i>n</i> = 13_ 15
O	HOMO	- 7.6, - 8.4	- 7.6, - 8.4	- 7.6, - 8.9	- 7.6, - 8.7	- 8.6	- 8.2	- 7.9
	LUMO	- 4.2, - 4.4	- 4.3, - 4.5	- 4.4, - 5.2	- 4.6, - 6.0	- 5.7	- 6.0	- 6.1
	Gap	3.4, 4.0	3.3, 3.9	3.2, 3.7	3.0, 2.7	2.9	2.2	1.8
Ti	HOMO	- 9.5	- 9.6	- 9.6		- 7.9, - 7.2	- 7.7	- 8.3, - 7.3
	LUMO	- 5.7	- 5.9	- 6.0		- 6.0, - 4.5	- 5.1	- 5.6, - 5.7
	Gap	3.8	3.7	3.6		1.9, 2.7	2.6	2.7, 1.6

对于切取钛行的嵌入簇图 2(B), *n*= 2, 3, 4 时，其相应的能隙分别为 3.8, 3.7 和 3.6 eV，可以预计随着 *n* 的增大，能隙逐渐降低，当 *n*= 14 时，能隙下降为 2.7 eV。如果选择 HOMO 和 LUMO 的平均值为功函，功函范围界于 5.6 到 6.7 eV 之间，和实际的晶体功函也较接近。进一步考察中等以上簇 (见图 1)，从结构上看是由于 TiO<sub>2</sub> 八面体之间连接，使得桥氧原子在每个八面体层中交替旋转，当簇包含了桥氧行与钛行并且具有多层结构时，容易有较多的低配位原子，因而对于 *n* 较大的嵌入簇能隙较小，但它们的能隙依然能反映固体表面的情况。

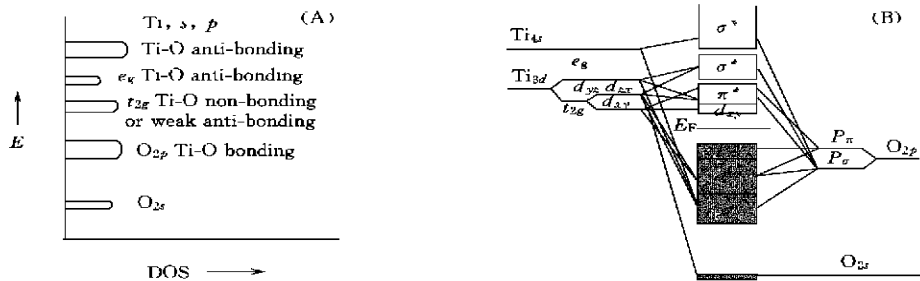


Fig. 2 DOS and MO schematic diagrams showing the contributions to different parts of the valence band

(A) Dos diagram; (B) MO diagram.

2. 2 嵌入簇的电子结构与成键分析

上述嵌入簇的计算结果表明，当使用更大的簇模拟表面时，有向固体靠近的趋势，揭示其内在原因才能真正反映固有的物理意义，因而需要对嵌入簇的化学成键和电子性质进行分析. 很多文献<sup>[11, 12]</sup>都解释了TiO<sub>2</sub>的能带结构计算结果(图 2)，在氧的八面体场中，金属Ti的3d轨道分裂成e<sub>g</sub>和t<sub>2g</sub>组，即经典的三下两上的晶体场分裂，电子占据s和p能带，费米能级处于s, p能带和t<sub>2g</sub>能带之间.

嵌入簇模型，图 1(A)中氧位n= 2, 3, 4是属于同一类型的嵌入簇. 小簇模型的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)示意图见图 3，从图 3中模型a的最高占据轨道可以很直观地看到其Ti-O的成键轨道，这主要是O<sub>2p</sub>做出的贡献；而其最低未占据轨道是Ti-O非键，这主要是Ti的3d<sub>xy</sub>做出的贡献，这意味着它与固体能带结构是一致的. 图 3中模型c, f, m是属于同一类型的嵌入簇，类比的是表面钛位. 模型c的最高占据轨道(HOMO)是Ti-O成键轨道，这主要是O<sub>2p</sub>做出的贡献，但是其最低未占据轨道并不是Ti的3d<sub>xy</sub>做出的贡献，而是Ti的3d<sub>z<sup>2</sup></sub>做出的贡献，在八面体场中用e<sub>g</sub>表示，它的能量高于t<sub>2g</sub>，这就能解释图 3中模型c的能隙比模型a高大约0.4 eV的原因. 同样分析了其Mulliken集居情况，随着嵌入簇由小到大，原子的电荷逐渐与嵌入电量相同，显示出电荷自洽的合理性.

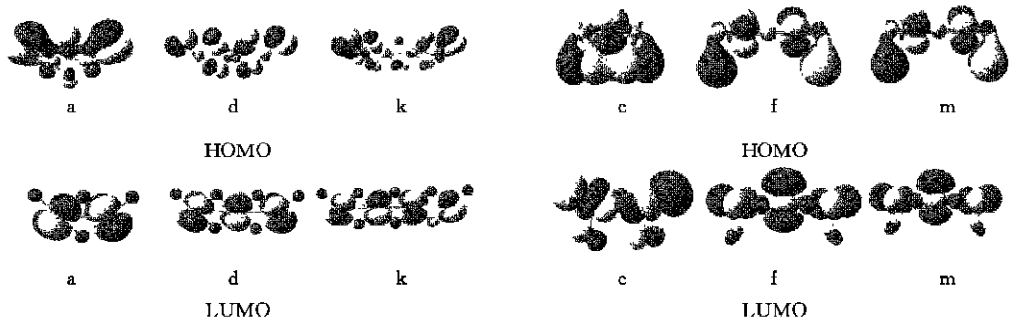


Fig. 3 Model diagrams showing HOMO and LUMO

根据以上的嵌入簇模型的计算结果，可以把选簇原则中的配位数原则归纳如下：(1) 簇模型中边界原子的配位数尽可能多. 由于为避免边界上氧原子的异常极化而采用了总离子模型势(TIM P)，因而尽可能多地切取氧的边界.(2) 保持簇模型的化学键能反映出正确的固体表面结构.(3) 避免局部的电荷不均衡.

依据上述几条原则来分析并改进嵌入簇模型. 例如，图 1中的模型(n= 15)，它是满足原则(1)和(2)，造成它的能隙偏小(1.6 eV)的原因主要是边界钛原子的电荷过低，如果将4个表面的氧原子换到下层中，钛的表观平均电荷由1.805上升到1.884，能隙增大近1 eV，为2.5 eV. 同样依据以上规则，构造一个n= 14的嵌入模型，通过计算得知，其HOMO与LUMO分别为- 8.3和- 5.6 eV，能隙为2.7 eV，是一个合理的嵌入簇模型.

3 结 论

本文通过对一系列的嵌入簇模型(TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(n= 2~15)的 DFT 研究, 揭示了选择合理的簇模型是保证簇-表面类比方法成功的主要因素, 进一步验证了簇模型选取的化学配比、电中性以及配位数等三个原则, 并归纳出切取二氧化钛嵌入簇模型的配位规则, 其实质是反映出簇模型的微观电子结构与固体表面电子结构的类比性.

参 考 文 献

[ 1 ] Evarestov R. A., Bredow Th., Jug K.. Physics of Solid State[J], 2001, **20**: 1774\_ 1782  
[ 2 ] Wang R. L. C., Kreuzer H. J.. Surf Sci. [J], 1995: 323\_ 333  
[ 3 ] Sauer J.. Chem. Rev. [J], 1989, **89**: 199  
[ 4 ] Bredow T.. Int J. Quant. Chem. [J], 1999, **75**: 127\_ 132  
[ 5 ] Bredow T., Apra E., Catti M. *et al.* Surf. Sci. [J], 1998, **418**: 150\_ 165  
[ 6 ] Sanz J. F., Hernandez N. C. Marquez A.. Theor. Chem. Acc. [J], 2000, **104**: 317\_ 322  
[ 7 ] LÜ Xin(吕 鑫), XU Xin(徐 昕), WANG Nan-Qin(王南钦) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(5): 783\_ 788  
[ 8 ] XU Xin(徐 昕), Nakatsuji H.(中辻博), Ehara M.(江原正博) *et al.* Science in China, Series B(中国科学, B 辑)[J], 1998, **20**: 40\_ 46  
[ 9 ] Hay P. J., Wadt W. R.. J. Chem. Phys. [J], 1985, **82**: 270\_ 299  
[ 10 ] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *et al.* Gaussian 98, Revision A. 7[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 1998  
[ 11 ] Hoffmann R.. Solid and Surface(固体与表面)[M], Beijing: Chemistry Industry Press, 1996: 29\_ 31  
[ 12 ] Jhomas A. G., Flavell W. R., Kumarasinghe A. R. *et al.* Phy. Rev. B[J], 2003, **67**: 1100\_ 1106

DFT Study of Inserted Cluster Modeling of Rutile TiO<sub>2</sub>( 110) Surface

TAN Kai, LIN Meng-Hai<sup>\*</sup>, WANG Nan-Qin, ZHANG Qian-Er  
(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Soild Surfaces, Department of Chemistry,  
X iamen University, X iamen 361005, China)

**Abstract** According to metal oxide cluster modeling principle, we have calculated TiO<sub>2</sub>( 110) surfaces by means of density functional theory. The calculation results demonstrate that the theoretical description of solid character and electronic state explains the electronic behaviour of metal adsorbed on TiO<sub>2</sub> surface. The surface energy gap and the electronic structures were compared with the experimental data. Our studies of model also demonstrate the efficiency of the other metal oxide surface.

**Keywords** Rutile; Cluster model; Density functional theory(DFT)

(Ed. : I, X)